

文章编号: 1000-7032(2009)06-0768-05

# $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ ( $R = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ) 发光粉的发光特性

杨 平<sup>1</sup>, 田莲花<sup>1\*</sup>, 田 荣<sup>2</sup>

(1. 延边大学理学院 物理系, 吉林 延吉 133002; 2. 安全生产监督管理局, 吉林 珲春 133300)

**摘要:** 采用高温固相法制备了  $\text{Eu}^{3+}$  离子激活的  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$  ( $R = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ) 红色发光粉, 并利用荧光光谱对发光粉的特性进行研究。激发光谱中,  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  都有两个宽的  $\text{VO}_4^{3-}$  激发带和  $\text{Eu}^{3+}$  的特征激发峰。发射光谱中, 在  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  中的 350 ~ 550 nm 范围内出现  $\text{VO}_4^{3-}$  的发射带, 而在  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  中却没有观察到  $\text{VO}_4^{3-}$  的发射。在这三种发光粉中,  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  的发光强度远远高于其它两种, 这是由于  $\text{Gd}^{3+}$  的存在有效地使能量通过  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  及  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  的两种方式进行能量传递, 从而提高了  $\text{Eu}^{3+}$  发光效率。

**关键词:**  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ ; 光致发光; 能量传递

**中图分类号:** O482.31

**PACS:** 78.55.Hx

**PACC:** 3250F; 7855

**文献标识码:** A

## 1 引 言

钒酸盐基质能够吸收紫外辐射能并传递给稀土离子, 因此人们对钒酸盐进行了广泛研究<sup>[1~4]</sup>。目前, 以钒酸盐为基质的发光材料已广泛应用在很多领域, 是一类很有潜力的发光材料。然而大部分钒酸盐的研究是以  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}$ ) 为主, 其中铈激活的钒酸铈 ( $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ) 发光粉是一种非常优良的红色发光粉, 广泛应用于高压汞灯、等离子平板显示 (PDP) 等<sup>[5]</sup>。但是, 以纯稀土材料为基质的发光粉的成本较高, 为了降低成本, 可采用含碱土金属的钒酸盐类为基质材料, 而且这类基质材料由于具有高热稳定性和较高的结晶性以及可见光透过性等特性, 已经成为了一种比较优良的发光基质。 $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$  晶体具有很好的光学特性, 可以应用在非线性光学器件中<sup>[6]</sup>。本文主要研究  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  ( $R = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ) 的发光性质, 它们的激发光谱主要包括两个部分, 其中强宽吸收带是  $\text{VO}_4^{3-}$  基团的电荷迁移带 (charge transfer state, 简称 CTS) 和 Eu-O 的电荷迁移的叠加, 另外一组是  $\text{Eu}^{3+}$  的特征激发峰。而发射光谱主要是由  $\text{Eu}^{3+}$  的特征峰组成,  $\text{Eu}^{3+}$  离子占据了非反演对称中心的格位, 因此具有很好的色纯度。

另一方面, 当  $R = \text{Gd}$  时, 即在  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  中, 有可能出现  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  能量传递, 因此可以通过它提高  $\text{Eu}^{3+}$  的发光效率。

## 2 实 验

本实验采用高温固相反应方法制备了红色发光粉  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  ( $R = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ )。按化学计量比称取一定量的  $\text{CaCO}_3$  (99.99%)、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  (99.99%) /  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.99%) /  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (99.99%)、 $\text{V}_2\text{O}_5$  (优级纯) 和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%), 在玛瑙研钵中充分研磨, 使其均匀混合, 装入坩锅中, 加盖放入高温烧结炉中, 在 1 200 °C 下灼烧 2 h 后得到所需的样品。

激发光谱和发射光谱采用日立 F-4500 (日本日立公司生产) 荧光分光光度计测定, 使用 700 W 的高压氙灯作为激发光源。用日本理学 Rigaku D/MAX-2400 型转靶多晶 X 射线衍射仪测定了荧光材料的物相。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ 的发光特性

$\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$  ( $R = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ) 的晶体结构属三角晶系, 空间群为  $R\bar{3}c$  群, 其结构与  $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$  极其

收稿日期: 2009-01-19; 修订日期: 2009-03-31

基金项目: 国家教育部留学回国人员科研启动基金 (教外司留 [2007] 1108) 资助项目

作者简介: 杨平 (1981 -), 女, 吉林通化人, 主要从事发光材料的制备与特性的研究。

E-mail: yangpingpeng@163.com

\*: 通讯联系人; E-mail: lhtian@ybu.edu.cn, Tel: (0433) 2733059

相似。每个 V 原子处在 4 个 O 原子形成的四面体中心,在  $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$  结构中,  $\text{Ca}^{2+}$  离子占据 5 种格位,分别表示为 M(1) ~ M(5),而在  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  晶格中,  $\text{Y}^{3+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  离子占据 M(1)、M(2) 和 M(5) 位置, M(4) 几乎是空的,而 M(3) 位置几乎全部被  $\text{Ca}^{2+}$  离子所占据<sup>[7]</sup>。当  $\text{Eu}^{3+}$  离子被掺入到晶格时,替换 Y 的位置, M(1) 与 7 个氧原子配位, M(2) 与 8 个氧原子配位。如图 1 所示根据 XRD 图谱显示,所得样品均为单相结构,并与标准卡片 JCPDS 46-0411 相一致。图 2 是  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_9:\text{Eu}^{3+}$  (3%) 的激发光谱和发射光谱。激发光谱在 200 ~ 350 nm 范围内有 2 个激发带,中心分别位于 254 nm 和 320 nm 左右。从分子轨道计算可知,  $\text{VO}_4^{3-}$  离子团具有  $T_d$  对称性,吸收跃迁是电荷迁移跃迁,氧离子上的 p 电子跃迁到金属离子的 d 轨道上。  $\text{O}^{2-}$  和中心金属离子具有封闭壳,基态为  $p^6\ ^1\text{S}_0(^1\text{A}_1)$ 。由于一个电子从满壳层 p<sup>6</sup> 进入 d 后自旋可以有和原来相同 ( $S = 0$ ) 和相反 ( $S = 1$ ) 两种取向,每个状态都可以分为单重态和三重态,交换相互作用使它们劈裂。激发态 p<sup>5</sup>d 在  $T_d$  场中分裂为自低到高的  $^3\text{T}_1, ^3\text{T}_2, ^1\text{T}_1, ^1\text{T}_2$  四个状态<sup>[8,9]</sup>。如图 3 所示,两个激发峰都来自于  $\text{VO}_4^{3-}$  的 CTS 吸收,分别对应  $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$  跃迁和  $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_2$  跃迁,两个激发带的能级差约为  $8\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 。254 nm 的激发带是  $\text{VO}_4^{3-}$  的吸收带,  $\text{VO}_4^{3-}$  被激发到高能级的激发态  $^1\text{T}_2$ , 对应的能级跃迁为  $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_2$  (如图 2), 然后能量经非辐射跃迁到  $\text{VO}_4^{3-}$  的激发态  $^1\text{T}_1$ 。在 320 nm 处的激发带是由  $\text{VO}_4^{3-}$  的吸收和  $\text{Eu}^{3+}$  的电荷迁移吸收共同引起的, 350 nm 之后出现 3 个尖锐的强度较弱的激发峰,属于  $\text{Eu}^{3+}$  的 f-f 跃迁激发,这些激发峰的中心分别处于 398 nm ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ), 467 nm ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ ) 和 538 nm ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ )。

发射光谱分别是在 254 nm 和 320 nm 的紫外光激发下测得的。发射光谱主要由两个发射带组成, 350 ~ 500 nm 的  $\text{VO}_4^{3-}$  的发射带和  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_j$  ( $J = 0, 1$ )  $\rightarrow$   $^7\text{F}_j$  ( $J = 1, 2, 3, 4$ ) 跃迁发射,其中最主要是 589 nm 的磁偶极跃迁 ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ) 和 613 nm 的电偶极跃迁 ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ )。电偶极跃迁明显比磁偶极跃迁高出很多,说明  $\text{Eu}^{3+}$  处于非中心对称格位。两种光激发下的光谱峰的位置大致相同,但是相对强度却有明显的变化,如表 1 所

示。254 nm 激发下的  $\text{VO}_4^{3-}$  的发射和  $\text{Eu}^{3+}$  的特征峰的相对强度比值 ( $I_{467}/I_{613}$ ) 高于在 320 nm 激发下的两项比值。进一步说明, 254 nm 激发峰主要源于  $\text{VO}_4^{3-}$  的 CTS 吸收,而 320 nm 的激发峰主要源于  $\text{VO}_4^{3-}$  的吸收和  $\text{Eu-O}$  的电荷迁移吸收。并且,  $\text{Eu}^{3+}$  离子的特征吸收峰与  $\text{VO}_4^{3-}$  的发射峰重叠,说明能量由  $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  传递较易发生。如表 1 所示,随着  $\text{Eu}^{3+}$  浓度的增强,  $\text{Eu}^{3+}$  的特征发射峰强度增强,而  $\text{VO}_4^{3-}$  的发射强度相对减弱。

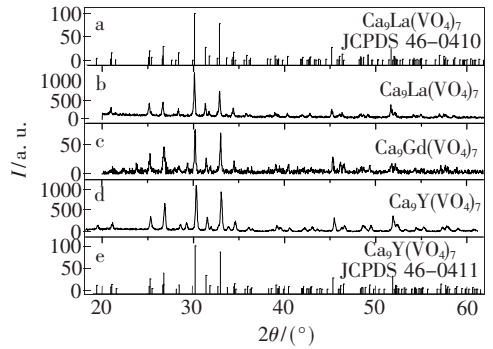


图 1 (a)  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$  JCPDS (46-0410), (b)  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ , (c)  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$ , (d)  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ , (e)  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  JCPDS (46-0411) 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of (a)  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$  (JCPDS 46-0410), (b)  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ , (c)  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$ , (d)  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ , (e)  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  (JCPDS 46-0411).

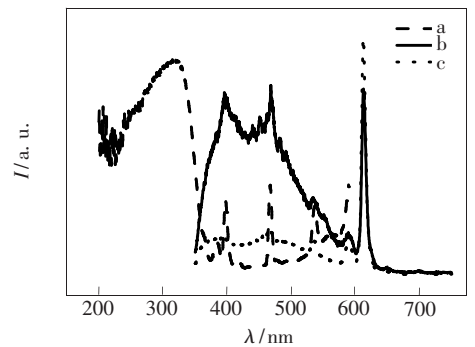
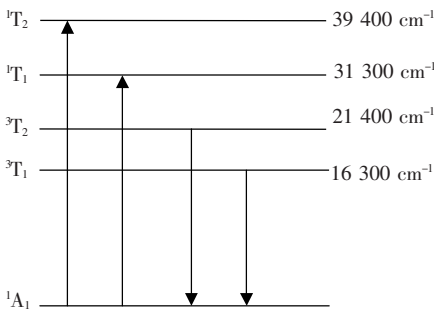


图 2 (a)  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  (3%) 的激发光谱 ( $\lambda_{\text{em}} = 613\ \text{nm}$ ), (b)  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  (3%) 的发射光谱 ( $\lambda_{\text{ex}} = 254\ \text{nm}$ ), (c)  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  (3%) 的发射光谱 ( $\lambda_{\text{ex}} = 320\ \text{nm}$  激发)

Fig. 2 (a) Excitation spectrum of  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  (3%) ( $\lambda_{\text{em}} = 613\ \text{nm}$ ), (b) photoluminescence spectrum of  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  (3%) ( $\lambda_{\text{ex}} = 254\ \text{nm}$ ), and (c) photoluminescence spectrum of  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  (3%) ( $\lambda_{\text{ex}} = 320\ \text{nm}$ ).

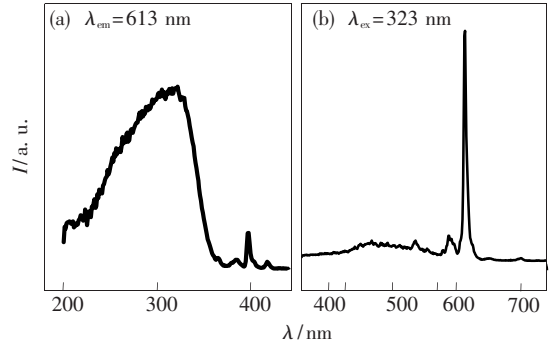
图 3  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  中  $\text{VO}_4^{3-}$  的能级图Fig. 3 Energy level scheme of the  $\text{VO}_4^{3-}$  complex in  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ 表 1  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  在两种不同紫外光激发下的发射光强度的比值  $I_{467}/I_{613}$  随  $\text{Eu}^{3+}$  浓度的变化Table 1 The ratios of emission intensity  $I_{467}/I_{613}$  for  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  ( $x\%$ ) ( $x=1, 3, 5, 10$ ) measured at two different excitation wavelength

$\text{Eu}^{3+}$ 浓度	$I_{467}/I_{613}$ (254 nm)	$I_{467}/I_{613}$ (320 nm)
1%	1.85	0.36
3%	0.98	0.19
5%	0.43	0.08
10%	0.28	0.05

这说明,随着  $\text{Eu}^{3+}$  离子浓度的增加,能量由  $\text{VO}_4^{3-}$  向  $\text{Eu}^{3+}$  迁移的几率增加,致使  $\text{VO}_4^{3-}$  离子团能级跃迁被抑制,降低了发射强度。

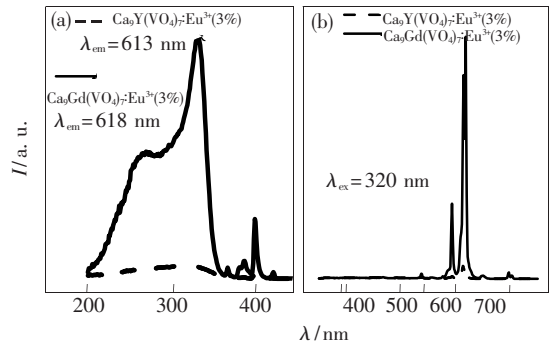
### 3.2 $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ 的发光特性

$\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$  晶格中,  $\text{La}^{3+}$  主要分布在 M(1)、M(2) 和 M(3) 三种位置, M(5) 位置全部被  $\text{Ca}^{2+}$  离子所占据, M(4) 位置是空的,这与  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  并不完全一样。当  $\text{Eu}^{3+}$  掺入其中时,替换  $\text{La}^{3+}$  的位置,处于非中心对称格位。XRD 图如图 1(b) 所示,生成单一相,并与标准卡片 JCPDS 46-0410 相一致。 $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  的激发光谱和发射光谱如图 4 所示,光谱中各个峰的位置和  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  光谱中各个峰的位置相同,激发光谱的峰值在 323 nm 处,但相对强度要弱。发射光谱由两个发射带组成,350 ~ 500 nm 范围内的  $\text{VO}_4^{3-}$  的发射带以及  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_J$  ( $J=0, 1$ )  $\rightarrow$   ${}^7\text{F}_J$  ( $J=1, 2, 3, 4$ ) 跃迁发射,其中出现在 586 nm 的磁偶极跃迁 ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ),其强度明显低于 613 nm 的电偶极跃迁 ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ )。

图 4 (a)  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  (3%) 的激发光谱, (b)  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  (3%) 的发射光谱Fig. 4 (a) Excitation spectrum of  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  (3%) and (b) photoluminescence spectrum of  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  (3%)

### 3.3 $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_9:\text{Eu}^{3+}$ 的发光特性

根据图 1,  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_9$  的结构和  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  的结构相似。但是以它为基质的发光材料的发光效率却比  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  (3%) 显著提高了,如图 5 所示,这是在完全相同的实验条件下测得的两种材料的激发光谱与发射光谱。在激发光谱中,200 ~ 350 nm 范围内出现吸收峰,峰值位置分别为 274 nm 和 331 nm,这两个激发峰来自于  $\text{VO}_4^{3-}$  的吸收和  $\text{Eu}^{3+}$  离子的电荷迁移吸收。与  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  (3%) 相比,  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_9:\text{Eu}^{3+}$  (3%) 的吸收强度明显增强,因为  $\text{Gd}^{3+}$  离子的  ${}^6\text{P}_{5/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$  的跃迁和  $\text{VO}_4^{3-}$  的激发带重叠,致使

图 5 (a)  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  (3%) 和  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_9:\text{Eu}^{3+}$  (3%) 的激发光谱, (b)  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  (3%) 和  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_9:\text{Eu}^{3+}$  (3%) 的发射光谱Fig. 5 (a) Excitation spectra of  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  (3%) and  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_9:\text{Eu}^{3+}$  (3%); (b) photoluminescence spectra of  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  (3%) and  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_9:\text{Eu}^{3+}$  (3%).

$\text{Gd}^{3+}$  能量很容易传递给  $\text{VO}_4^{3-}$  [10], 从而显著增强了激发光谱的强度。另外, 在 350 ~ 600 nm 范围内出现  $\text{Eu}^{3+}$  离子的 f-f 跃迁激发峰, 分别是 398 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ), 467 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ ) 和 538 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ )。在 331 nm 的紫外光激发下, 测得  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  (3%) 的发射光谱, 如图 5 (b) 所示。其中没有观察到  $\text{VO}_4^{3-}$  的发射带, 只有  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_J$  ( $J=0, 1$ )  $\rightarrow$   ${}^7\text{F}_J$  ( $J=1, 2, 3, 4$ ) 跃迁发射, 分别为 535 nm ( ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ), 593 nm ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ), 618 nm ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ), 652 nm ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ ) 和 697 nm ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ )。显然,  $\text{VO}_4^{3-}$  通过共振能量传递将能量传递给  $\text{Eu}^{3+}$  离子 [11], 使其激发到  ${}^5\text{D}_J$  ( $J=0, 1$ ), 而后产生发射跃迁。另一方面, 由于  $\text{Gd}^{3+}$  的  ${}^6\text{G}_J, {}^6\text{P}_J$  能级间隔与  ${}^7\text{F}_1, {}^5\text{D}_0$  的能级间隔相近, 所以处于  ${}^6\text{G}_J$  态的  $\text{Gd}^{3+}$  可通过共振能量传递, 激发  $\text{Eu}^{3+}$  到  ${}^5\text{D}_J$  ( $J=0, 1$ ) 态, 同时,  $\text{Gd}^{3+}$  跃迁到  ${}^6\text{P}_J$  态, 再通过共振传递, 将能量传递给  $\text{VO}_4^{3-}$ , 返

回基态, 而  $\text{VO}_4^{3-}$  再次通过共振将能量传递给  $\text{Eu}^{3+}$ 。简单地说, 这里包含两种能量传递,  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ , 从而显著提高了  $\text{Eu}^{3+}$  的发光效率。

## 4 结 论

$\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  ( $R = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ) 的激发光谱由  $\text{VO}_4^{3-}$  的激发带和  $\text{Eu}^{3+}$  的特征激发峰组成, 发射光谱主要为  $\text{Eu}^{3+}$  的  ${}^5\text{D}_J$  ( $J=0, 1$ )  $\rightarrow$   ${}^7\text{F}_J$  ( $J=1, 2, 3, 4$ ) 跃迁, 在  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  中, 350 ~ 550 nm 处出现  $\text{VO}_4^{3-}$  的发射带; 而在  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  中, 没有观察到  $\text{VO}_4^{3-}$  的发射带。所以, 在这三种材料中,  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  的发光强度远远高于其它两种, 这是由于  $\text{Gd}^{3+}$  的存在有效地使能量通过  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  的方式进行能量传递。

## 参 考 文 献:

- [1] Fan J, Huang L, Zhang G, et al. Growth refractive index and spectroscopic characteristic of  $\text{Yb}^{3+}:\text{Ca}_2\text{La}_{2/3}(\text{VO}_4)_2$  crystal [J]. *J. Crystal Growth*, 2007, **305**(1):19-25.
- [2] He X, Zhang L, Chen G, et al. Crystal growth and spectral properties of  $\text{Sm}:\text{GdVO}_4$  [J]. *J. Alloy. Compd.*, 2009, **467**(1-2):366-369.
- [3] Vengala Rao B, Buddhudu S. Emission analysis of  $\text{RE}^{3+}$  ( $\text{Dy}^{3+}$  or  $\text{Tb}^{3+}$ ):  $\text{Ca}_3\text{Ln}$  ( $=\text{Y}, \text{Gd}$ )  $(\text{VO}_4)_3$  powder phosphors [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **111**(1):65-68.
- [4] Chi Lisheng, Su Qiang. Synthesis and luminescence properties of  $\text{YPr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ):  $\text{Dy}^{3+}$  [J]. *Appl. Chem.* (应用化学), 1993, **10**(6):27-30 (in Chinese).
- [5] Wang B, Wang Y, Zuo Y. Luminescence characteristics of  $(\text{Y}, \text{Gd})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$  under UV-VUV excitation [J]. *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2006, **22**(5):813-816 (in Chinese).
- [6] Lin Z, Wang G, Wang L. Growth of a new nonlinear optical crystal  $\text{YCa}_9(\text{VO}_4)_7$  [J]. *J. Crystal Growth*, 2007, **304**(1):233-235.
- [7] Belik A A, Morozov V A, Kotov R N, et al. Crystal structure of double vanadates  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$ . II.  $R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ , and  $\text{Y}$  [J]. *Crystallogr. Reports*, 2000, **45**(3):389-394.
- [8] Park K C, Mho S I. Photoluminescence properties of  $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ba}_{3(1-x)}\text{Eu}_{2x}\text{V}_2\text{O}_8$  and  $\text{Ba}_2\text{Y}_{2/3}\text{V}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$  [J]. *J. Lumin.*, 2007, **122-123**:95-98.
- [9] Blasse G, Bleijenberg K C, Powell R C. *Luminescence and Energy Transfer* [M]. Berlin: Springer, 1980, 16.
- [10] Blasse G, Grabmaier B C. *Luminescent Materials* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1994, 41.
- [11] Zhang Qingli, Guo Changxin, Shi Chaoshu. Study of ultraviolet excitation spectra of  $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2000, **21**(4):353-358 (in Chinese).

# Photoluminescence Properties of $\text{Ca}_9R(\text{VO}_4)_7$ ( $R = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ) Phosphors Activated with $\text{Eu}^{3+}$ Ions

YANG Ping<sup>1</sup>, TIAN Lian-hua<sup>1</sup>, TIAN Rong<sup>2</sup>

(1. Department of Physics, College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China;

2. Administration of Work Safety, Hunchun 133300, China)

**Abstract:** The red phosphors of  $\text{Ca}_9R(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  ( $R = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ) were prepared by high temperature solid state reaction method. The structures of these powders were recorded by X-ray powder diffraction. The excitation and emission spectra were recorded by F-4500 spectrofluorometer. The photoluminescence properties were investigated in this paper. The excitation spectrum of  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  shows two broad absorption bands in the range of 200 ~ 350 nm with maximum centered at 254 nm and 320 nm, respectively. The former corresponds to CTS of  $\text{VO}_4^{3-}$  complex and the latter corresponds to an overlap of both CTS of  $\text{VO}_4^{3-}$  complex ion and Eu-O CTS band, and also displays sharp absorption lines of f-f transition of  $\text{Eu}^{3+}$  ion located at 398 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ), 467 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ ), and 538 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ ), respectively. The excitation spectrum of  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  is similar to that of  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ . In  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ , the excitation spectrum also shows two broad bands centered at 274 nm and 331 nm, respectively, which mainly corresponds to the CTS of  $\text{VO}_4^{3-}$  complex ion. The photoluminescence spectra of  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  exhibit broad emission of  $\text{VO}_4^{3-}$  complex ion and some sharp lines due to the transition of  ${}^5\text{D}_J$  ( $J=0,1$ )  $\rightarrow$   ${}^7\text{F}_J$  ( $J=1, 2, 3, 4$ ) in  $\text{Eu}^{3+}$  ion. With increasing concentration of  $\text{Eu}^{3+}$  ions, the emission of  $\text{VO}_4^{3-}$  is decreased compared to the transition of  ${}^5\text{D}_J \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J=1, 2, 3, 4$ ) in  $\text{Eu}^{3+}$  ion. However, the emission of  $\text{VO}_4^{3-}$  is not exhibited in  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ . Only the transitions of  ${}^5\text{D}_J \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J=1, 2, 3, 4$ ) of  $\text{Eu}^{3+}$  ion are observed in this compound. The intensity of luminescence is observed much stronger than that of  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  because two kinds of energy transfer processes of  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  are occurred. Thus, it was resulted that the luminescence efficiency of  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$  is improved significantly.

**Key words:**  $\text{Ca}_9R(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ ; photoluminescence; energy transfer

**CLC number:** O482.31

**PACS:** 78.55.Hx

**PACC:** 3250F; 7855

**Document code:** A